

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-298646

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

---

(51)Int. Cl. H01B 1/20  
H01L 27/14  
H01L 31/04  
// H01M 14/00

---

(21)Application number : 2001- (71)Applicant : SONY CORP  
103313

(22)Date of filing : 02.04.2001 (72)Inventor : IWABUCHI KIETSU  
UCHIDA SATOSHI  
MASAKI SHIGEHICO  
KASHIWAGI YOSHIYUKI  
FUHA MIHO

---

(54) SEMICONDUCTOR PARTICULATE PASTESEMICONDUCTOR MEMBRANE AND ITS  
MANUFACTURING METHOD AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor particulate paste that can mass-produce a semiconductor membrane of uniform membranea semiconductor membrane formed by using the sameand its manufacturing methodand a photoelectric conversion element.

SOLUTION: This is a semiconductor particulate paste which comprises a solvent made principally of watera semiconductor particulateand polyethylene glycol having an average molecular weight of more than 20000preferably polyethylene glycol having an average molecular weight of 500000-4000000and a semiconductor membrane formed by using the same and its manufacturing methodand a photoelectric conversion element are also provided.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]Semiconductor particulate paste comprising:

A solvent which uses water as the main ingredients.

A semiconductor particulate.

A polyethylene glycol in which an average molecular weight exceeds 20000.

[Claim 2]The semiconductor particulate paste according to claim 1 which has an average molecular weight of said polyethylene glycol in the range of 500000-4000000.

[Claim 3]The semiconductor particulate paste according to claim 1 in which said solvent is acidity including nitric acid.

[Claim 4]The semiconductor particulate paste according to claim 1 in which said semiconductor particulates are titanium oxide particles.

[Claim 5]Semiconductor membrane produced by calcinating a paste comprising:

A solvent which uses water as the main ingredients.

A semiconductor particulate.

A polyethylene glycol in which an average molecular weight exceeds 20000.

[Claim 6]The semiconductor membrane according to claim 5 which has an average molecular weight of said polyethylene glycol in the range of 500000-4000000.

[Claim 7]The semiconductor membrane according to claim 5 in which said solvent is acidity including nitric acid.

[Claim 8]The semiconductor membrane according to claim 5 in which said semiconductor particulates are titanium oxide particles.

[Claim 9]The semiconductor membrane according to claim 5 which has further the sensitizing dye adsorbed on the surface of said semiconductor membrane.

[Claim 10]The semiconductor membrane according to claim 5 in which said sensitizing dye contains a ruthenium complex.

[Claim 11]A manufacturing method of semiconductor membrane characterized by comprising the following.

A solvent which uses water as the main ingredients.

A semiconductor particulate.

A process of applying semiconductor particulate paste in which an average molecular weight contains a polyethylene glycol exceeding 20000 on a base material.

A process of heating said semiconductor particulate paste on said base material beyond temperature to which said polyethylene glycol decomposes and evaporates and calcinating it.

[Claim 12]A manufacturing method of the semiconductor membrane according to claim 11 which has an average molecular weight of said polyethylene glycol in the range of 500000-4000000.

[Claim 13]A manufacturing method of the semiconductor membrane according to claim 11 with which a process of applying said semiconductor particulate paste on said base material includes a screen printing stage.

[Claim 14]A manufacturing method of the semiconductor membrane according to claim 11 which has further a process which makes sensitizing dye stick to the surface of said semiconductor membrane after calcinating said semiconductor particulate paste.

[Claim 15]A manufacturing method of the semiconductor membrane according to claim 14 characterized by comprising the following.

A process in which a sensitizing dye solution in which a process to which said sensitizing dye is made to stick contains sensitizing dye is made to immerse said semiconductor membrane.

A process which takes out said semiconductor membrane from said sensitizing dye solution and dries said sensitizing dye solution on said semiconductor membrane.

[Claim 16]A manufacturing method of the semiconductor membrane according to claim 14 characterized by comprising the following.

A process of applying to said semiconductor membrane a sensitizing dye solution in which a process to which said sensitizing dye is made sticking contains sensitizing dye.

A process which dries said sensitizing dye solution on said semiconductor membrane.

[Claim 17]An optoelectric transducer containing an electrolyte enclosed between the 1st electrode the 2nd electrode and said 1st electrode and the 2nd electrode characterized by comprising the following.

A solvent in which said 1st electrode uses water as the main ingredients.

A semiconductor particulate.

A polyethylene glycol in which an average molecular weight exceeds 20000.

[Claim 18]The optoelectric transducer according to claim 17 which has further the sensitizing dye by which said semiconductor membrane was adsorbed on the surface after said calcination.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optoelectric transducer containing the semiconductor membrane formed using the semiconductor particulate paste and semiconductor particulate paste which contain the semiconductor particulate of a metallic oxide for example and the manufacturing method and such semiconductor membrane.

[0002]

[Description of the Prior Art] Semiconductor membrane sticks a semiconductor particulate to a base material and is useful to an ultraviolet absorber, an optical material, the electrical and electric equipment and an electronic industry material, the charge of ornament material, a catalyst, a photocatalyst, adsorption material, a bioreactor, etc. An optoelectric transducer is an element which transforms light energy into electrical energy using inter-electrode electrochemical reaction.

[0003] If an optoelectric transducer is irradiated, it will be generated by the electron in one electrode side and will move to a counter-electrode through a lead. The electron which moved to the counter-electrode moves in the inside of an electrolyte and returns to one electrode. That is, the optoelectric transducer can take out light energy continuously as electrical energy. Such an optoelectric transducer is used for the solar cell, etc.

[0004] Although there are some kinds of solar cells, most solar cells put in practical use are silicon solar cells. These days, a dye-sensitized solar cell comes to attract attention and it inquires actively aiming at utilization. The dye-sensitized solar cell is studied for many years and the basic structure consists of the coloring matter and the electrolytic solution which stuck to the oxide semiconductor and the oxide semiconductor and a counter electrode. In this case, the thing which made the spectral sensitization, dye which has absorption in a light range stick to a semiconductor surface as a photoelectric conversion material is used.

[0005] For example, the solar cell which has spectral sensitization dyes such as a transition metal complex is indicated by JP1-220380A on the surface of the metal oxide semiconductor. To Patent Publication Heisei No. 504023 [five to ] the solar cell which has spectral sensitization dyes such as a transition metal complex on the surface of a titanium oxide semiconductor layer on which the metal ion was doped is indicated. The optoelectric transducer which has a semiconductor layer is indicated by JP7-176773A.

For example as a method of forming semiconductor layers such as a titanium oxide layer the crystal raising method a sol-gel method an electrodeposition process vacuum deposition sputtering process etc. are mentioned.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Many methods of applying the suspension (paste) of a semiconductor particulate to a base material exist. For example spreading of the paste by screen-stencil has the advantage that there are few amounts of consumption of a paste as compared with the spin coating method or the dip-coating method. Generally according to the spin coating method the direction of the quantity of the paste around dispersed and lost rather than the quantity of the paste applied becomes large. Therefore according to the screen-stencil the amount of the semiconductor particulate paste used can be reduced.

[0007] However if a paste suitable for the spin coating method etc. is applied by screen-stencil the viscosity of a paste will be insufficient and uniform spreading will become difficult. Generally the viscosity about 10 Pa-s (= 10000 cP) is needed for the paste for screen-stencil. If spreading of semiconductor particulate paste is performed unevenly it will become uneven [ the membranous quality of the semiconductor membrane produced by calcinating semiconductor particulate paste ]. Therefore the problem that the energy conversion efficiency of the optoelectric transducer formed using such semiconductor membrane or a solar cell varies in an acceptance surface arises.

[0008] Thus in order to attain fertilization of an optoelectric transducer or a solar cell it is necessary to give the characteristic according to a coating method to a paste. When the viscosity of semiconductor particulate paste was raised a lot of thickeners were added until now. The method of supplying hyperviscous semiconductor particulate paste to a commercial scene in large quantities and cheaply is not established clearly.

[0009] Semiconductor particulate paste is applied to JP6-188446A by screen-stencil and the method of forming semiconductor membrane is indicated to it. However a polyethylene glycol is added to JP6-188446A and adjusting the viscosity of a solution is not indicated to it. Although U.S. Pat. No. 4927721 has the statement which applies a semiconductor particulate with the sol-gel method known well there is no concrete statement about viscosity control.

[0010] When forming the titanium oxide membrane as a photocatalyst with a

sol-gel method the sol of the titanium oxide formed by hydrolysis of the titanium alkoxide for example is heated and calcinated at the temperature of 600-700 °C with a polyethylene glycol. As a result according to the molecular weight and addition of a polyethylene glycol to add the titanium oxide membrane of the porosity which has an opening of a desired path is obtained. The density of titanium oxide membrane is also controlled by adjusting the molecular weight and addition of a polyethylene glycol.

[0011] It is a photoelectric cell which has the sensitizer which stuck to titanium oxide membrane and its surface and the photoelectric cell wherein the opening with a diameter of 10-400 nm is formed in titanium oxide membrane is indicated by JP11-354169A. According to this photoelectric cell the dye molecule of a sensitizer invades and adsorbs also in an opening by having at least one opening whose titanium oxide membrane is a diameter of 10-400 nm. It is possible to make photoelectric current by this increase as compared with the case where an opening is not formed.

[0012] According to the example of JP11-354169A the surface share of fine pores increases in proportion to the addition of a polyethylene glycol. Since the average pore size measured using the atomic force microscope (AFM) is 60 nm according to the quantity of a polyethylene glycol it is checked that the number of the openings in titanium oxide membrane is controllable. As a result of adding the polyethylene glycol of the molecular weights 2000, 6000 and 20000 by the same weight and forming titanium oxide membrane respectively it is also checked that a pore diameter becomes large in proportion to the molecular weight of a polyethylene glycol.

[0013] When manufacturing the above-mentioned photoelectric cell a polyethylene glycol etc. are added to the alcohol solution of a titanium alkoxide and this solution is applied on a substrate with the spin coating method, the dip-coating method or a spray coating method. Although there is no statement about the viscosity of the solution containing titanium for example as compared with screen-stencil the solution of hypoviscosity fits these coating methods.

[0014] To JP11-354169A when the path of an opening is smaller than about 10 nm it becomes impossible to make the dye molecule of a sensitizer adsorb in an opening and if the path of an opening is larger than about 400 nm it is indicated that visible light is scattered about and the visible absorption of light by a sensitizer is checked.

[0015] Therefore in order for a pore diameter to be 400 nm or less it is expected that it is not desirable to make the molecular weight of a polyethylene glycol larger than a predetermined value. Using for JP11-

354169A the polyethylene glycol of the polymers that a molecular weight exceeds 20000 is not indicated. As mentioned above in the manufacturing method of the conventional semiconductor membrane the viscosity control of the paste by choosing the polyethylene glycol of the amount of polymers is not made.

[0016] This invention is made in view of the above-mentioned problem and is a thing.

The purpose is to provide semiconductor particulate paste suitable for this invention mass-producing the semiconductor membrane of uniform membraneous quality.

An object of this invention is for membraneous quality to provide semiconductor membrane whose productive efficiency it is uniform and is high and a manufacturing method for the same. The energy conversion efficiency of this invention is uniform in an acceptance surface and an object of this invention is to provide an optoelectric transducer suitable for fertilization.

[0017]

[Means for Solving the Problem] This invention is characterized by semiconductor particulate paste comprising the following in order to attain the above-mentioned purpose.

A solvent which uses water as the main ingredients.

Semiconductor particulate.

A polyethylene glycol in which an average molecular weight exceeds 20000. Suitably an average molecular weight of said polyethylene glycol is in the range of 500000-4000000. Suitably said solvent is acidity including nitric acid. Suitably said semiconductor particulates are titanium oxide particles.

[0018] This becomes possible to raise viscosity of semiconductor particulate paste without increasing the amount of thickener used (weight). Therefore it is desirable to use a hyperviscous paste for example coating methods such as screen-stencil enable it to apply a paste uniformly.

[0019] In order to attain the above-mentioned purposes semiconductor membrane of this invention is obtained by calcinating a paste containing a solvent which uses water as the main ingredients a semiconductor particulate and a polyethylene glycol in which an average molecular weight exceeds 20000. Suitably an average molecular weight of said polyethylene glycol is in the range of 500000-4000000. Suitably said solvent is acidity including nitric acid. Suitably said semiconductor particulates are titanium oxide particles. Semiconductor membrane of this invention has further suitably the sensitizing dye adsorbed on the

surface of said semiconductor membrane. Suitably said sensitizing dye contains a ruthenium complex.

[0020] When membranous quality of semiconductor membrane becomes uniform and applies semiconductor membrane to an optoelectric transducer etc. by this it becomes possible to make an energy conversion efficiency uniform in a membranous field. Since viscosity of semiconductor particulate paste is high spreading of a paste by screen-stencil etc. is possible and semiconductor membrane can be fertilized for example.

[0021] This invention is characterized by a manufacturing method of semiconductor membrane comprising the following in order to attain the above-mentioned purpose.

A solvent which uses water as the main ingredients.

Semiconductor particulate.

A process of applying semiconductor particulate paste in which an average molecular weight contains a polyethylene glycol exceeding 20000 on a base material.

A process of heating said semiconductor particulate paste on said base material beyond temperature to which said polyethylene glycol decomposes and evaporates and calcinating it.

Suitably an average molecular weight of said polyethylene glycol is in the range of 500000-4000000. Suitably a process of applying said semiconductor particulate paste on said base material includes a screen printing stage.

[0022] Suitably a manufacturing method of semiconductor membrane of this invention has further a process which makes sensitizing dye stick to the surface of said semiconductor membrane after calcinating said semiconductor particulate paste. Suitably a process to which said sensitizing dye is made to stick includes a process in which a sensitizing dye solution containing sensitizing dye is made to immerse said semiconductor membrane and a process which takes out said semiconductor membrane from said sensitizing dye solution and dries said sensitizing dye solution on said semiconductor membrane. Or a process to which said sensitizing dye is made to stick includes suitably a process of applying to said semiconductor membrane a sensitizing dye solution containing sensitizing dye and a process which dries said sensitizing dye solution on said semiconductor membrane.

[0023] This becomes possible to apply semiconductor particulate paste uniformly on a base material. Therefore uniform semiconductor membrane of membranous quality is obtained. Since viscosity of semiconductor particulate paste is high spreading of a paste by screen-stencil etc. is possible and semiconductor membrane can be fertilized for example.



[0024] In order to attain the above-mentioned purpose an optoelectric transducer of this invention is an electrolyte enclosed between the 1st electrode and the 2nd electrode and said 1st electrode and the 2nd electrode are included in an optoelectric transducer and said 1st electrode is a semiconductor membrane produced by calcinating a paste containing a solvent which uses water as the main ingredient, a semiconductor particulate and a polyethylene glycol in which an average molecular weight exceeds 20000 is included. Suitably said semiconductor membrane has further the sensitizing dye adsorbed on the surface after said calcination.

[0025] Thereby an energy conversion efficiency of an optoelectric transducer can be made uniform in an acceptance surface. An energy conversion efficiency of an optoelectric transducer can be made high by making sensitizing dye stick to semiconductor membrane. Since viscosity of semiconductor particulate paste is high, spreading of a paste by screen-stencil etc. is possible and an optoelectric transducer containing semiconductor membrane and it can be fabricated for example.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Below the embodiment of the semiconductor particulate paste of this invention, semiconductor membrane and its manufacturing method and optoelectric transducer is described with reference to drawings. The semiconductor membrane of this invention is formed using the paste containing the solvent which uses water as the main ingredient, semiconductor particulate powder and the polyethylene glycol in which an average molecular weight exceeds 20000.

[0027] A polyethylene glycol is added as a viscosity controlling agent and the paste of the suitable hyperviscosity especially for screen-stencil is obtained by choosing the polyethylene glycol of the above-mentioned molecular weight. As a result of changing the molecular weight and addition (weight) of a polyethylene glycol and preparing a paste when an addition was the same, the hyperviscous paste was obtained for the one where the molecular weight of a polyethylene glycol is larger. That is according to this invention a high thickening effect is acquired by adding a small amount of polyethylene glycols of the amount of polymers.

[0028] The semiconductor particulate paste of this invention shows the suspension in which various kinds of metal oxide semiconductor particles including titanium oxide were distributed. The kind of metal oxide semiconductor particles distributed in semiconductor particulate paste can be suitably changed according to the purpose of use, e.g.,

[0029] When using the above-mentioned semiconductor particulate paste for formation of a photoelectric conversion material, a catalyst, a photocatalyst, catalyst support, adsorption material, etc., it is preferred that

semiconductor particulates are particles of titanium oxide, zinc oxide, niobium oxide or tungstic oxide. At this time as for a solid-liquid ratio it is preferred that it is about 1-60wt% and it may be 4 - 30wt% suitably. When you use titanium oxide particles as a semiconductor particulate let the particle diameter of particles be several nanometers - about 10 nm of numbers. The specific surface area of titanium oxide becomes large so that the particle diameter of titanium oxide is small. [0030] In this invention the solvent used as carrier fluid can be suitably chosen according to the purpose of use, e.g. By electrifying the surface of a semiconductor particulate it is possible to make a semiconductor particulate repel mutually and to distribute it uniformly in carrier fluid. Therefore as for pH in a solution it is desirable that it is separated with the isoelectric point of a semiconductor particulate.

[0031] If a solution is made into pH two or less strong acid nature when preparing the paste of titanium oxide particles, titanium oxide particles can be distributed uniformly. In this case acids such as chlorides, sulfuric acid and nitric acid is added and a solution is made into acidity. Since titanium oxide is chemically stable even if it adds these acids it does not deteriorate. It is preferred to use especially nitric acid from the existence of the residue after calcinating a paste, etc.

[0032] In this invention the polyethylene glycol can use that as which the commercial average molecular weight was specified. As for especially the molecular weight of a polyethylene glycol 500000-4000000 are preferred. It decomposes and the volatilizing temperature does not pose a problem when the thing of the molecular weight 500000 is around 320 °C and the thing of around 250 °C and the molecular weight 4000000 forms semiconductor membrane for all.

[0033] Although the thickening effect of these polyethylene glycols changes also with the kinds and quantity of a semiconductor particulate to distribute, the polyethylene glycol of the molecular weight 4000000 shows an about 5 to 10 times [ of the polyethylene glycol of the molecular weight 500000 ] thickening effect.

[0034] It is also possible to mix suitably the polyethylene glycol from which an average molecular weight differs according to the use of semiconductor membrane, the kind of semiconductor particulate to distribute, etc. and to adjust the viscosity of a paste. When preparing a paste a semiconductor particulate and a polyethylene glycol can be uniformly distributed during a paste by using a ball mill.

[0035] Thus the hyperviscous paste which fitted screen-stencil for example is obtained by adjusting the molecular weight and addition of a

polyethylene glycol. By applying semiconductor particulate paste by screen-stencil it becomes easy to mass-produce the semiconductor membrane of uniform membraneous quality.

[0036]The base material of the semiconductor membrane of this invention can choose construction material shape a size etc. suitably according to the use of semiconductor membrane etc. As construction material glass metal ceramic etc. are mentioned for example. However as for the construction material of a base material what does not deteriorate with heating at the time of calcinating semiconductor membrane is desirable.

[0037]As for calcination of semiconductor particulate paste it is desirable to carry out by heating beyond the temperature to which said polyethylene glycol decomposes and evaporates. If needed a binder etc. may be added in semiconductor particulate paste in addition to a polyethylene glycol and by setting up calcination temperature suitably these additives can be made to be able to remain or can be removed.

[0038]Next the optoelectric transducer of this embodiment is explained. Drawing 1 is a sectional view of the optoelectric transducer of this embodiment. As shown in drawing 1 the optoelectric transducer 1 of this embodiment has as an electrode the titanium oxide membrane 2 formed using the paste which contains the polyethylene glycol of the amount of polymers as mentioned above and has the counter-electrode 3 further. The titanium oxide membrane 2 is formed for example on the transparent conductive glass substrates 4 such as ITO (indium tin oxide).

[0039]As the counter-electrode 3 the transparent conductive glass substrate 6 covered with the platinum layer 5 is used. The electrolyte 7 is enclosed between the titanium oxide membrane 2 and the counter-electrode 3 which are electrodes and the electronic transition layer is formed. This optoelectric transducer 1 transforms light energy into electrical energy using inter-electrode electrochemical reaction.

[0040]If this optoelectric transducer 1 is irradiated it will be generated by the electron in the electrode of the titanium oxide membrane 2 and will move to the counter-electrode 3 through the lead 8 provided between the electrodes 2 and 3. The electron which moved to the counter-electrode 3 moves in the inside of the electrolyte 7. Thus light energy is transformed into electrical energy.

[0041]If the redox system (redox couple) which can take the state of an oxidation type and a reduction type reversibly is made to exist in the electrolyte 7 the electron which moved to the counter-electrode 3 will return the oxidation type substance of a redox system. The reduction

type substance produced as a result oxidizes by the electrode of the titanium oxide membrane 2 and returns to an oxidation type again. Thus the optoelectric transducer in which the redox system was made to exist can continue light energy can transform it into electrical energy and can be effectively used as a solar cell.

[0042] In order to raise the utilization efficiency of light energy to the titanium oxide membrane used as the electrode of an optoelectric transducer it is preferred to make sensitizing dye adsorb. As a counter-electrode the glass plate etc. which coated the transparent conducting film for example can be used. As an electrolyte various electrolytes such as negative ions such as positive ions such as a lithium ion and a chloride ion can be used.

[0043] As a redox system made to exist in an electrolyte an iodine-iodine compound a bromine-bromine compound or quinone/hydroquinone can be used for example. The optoelectric transducer of this above-mentioned embodiment can be used effectively in a solar cell etc. for example.

[0044] (Example 1) Titanium oxide powder was used as a semiconductor particulate and semiconductor particulate paste was prepared. Titanium oxide powder used the thing (Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. ST-01) of X ray primary-particle-diameter [ of 7 nm ] and specific surface area [ of 300 m<sup>2</sup>/g. Using water as a solvent the paste was prepared so that solid concentration might be 30wt%.

[0045] To this paste the polyethylene glycol of the average molecular weights 2003005006001000154020003400400060008000200005000002000000 and 4000000. the ratio for titanium oxide -- 40wt% -- the viscosity of each paste when it adds is shown in drawing 2.

[0046] it is shown in drawing 2 -- as -- the polyethylene glycol of the average molecular weight 500000 -- the ratio for titanium oxide -- 40wt% -- the viscosity of the paste was set to 12.7 Pa and s (=12700cP) when it added. This paste has sufficient viscosity for screen-stencil and can form the titanium oxide membrane of uniform membraneous quality by screen-stencil.

[0047] As compared with the paste in which the paste using a with an average molecular weights of 500000 or more polyethylene glycol used a with an average molecular weight of 20000 or less polyethylene glycol viscosity increases by leaps and bounds. Therefore the semiconductor particulate paste of the suitable hyperviscosity for screen-stencil is obtained by using the polyethylene glycol of the average molecular weight 5000002000000 or 4000000.

[0048] (Example 2) Like Example 1 the titanium oxide powder (Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. ST-01) of X ray primary-particle-diameter [ of 7 nm ]

and specific surface area [ of 300 m ] <sup>2</sup>/g was used as a semiconductor particulate and semiconductor particulate paste was prepared. After preparing the paste using water as a solvent so that solid concentration might be 30wt% nitric acid was added and pH was adjusted to 1.5. this paste -- the polyethylene glycol of the average molecular weight 500000 -- the ratio for titanium oxide -- 40wt% -- it added.

[0049] The paste produced by performing it above was applied on the transparent conductive glass substrate by screen-stencil. As a transparent conductive glass substrate the glass substrate which has an ITO film of 27ohms of sheet resistance / \*\* on the surface was used. It calcinated at 450 \*\* after spreading of a paste for 50 minutes and titanium oxide membrane was formed. Thus the thickness of the obtained titanium oxide membrane was 15 micrometers.

[0050] Ru(II) (bipyridine dicarboxylic acid) <sub>2</sub> (isothiocyanic acid) <sub>2</sub> (product Ruthenium made by Solaronix 535-bisTBA) which is a ruthenium complex as sensitizing dye was made to stick to this titanium oxide membrane. Adsorption of sensitizing dye was performed by making the ethanol solution of sensitizing dye immerse titanium oxide membrane and drying titanium oxide membrane after that.

[0051] Next in order to investigate the photoelectric transfer characteristic of the titanium oxide membrane produced by making it above titanium oxide membrane has been arranged so that it may counter with the counter-electrode covered with platinum and the electrolysis solution (TG50 by Solaronix) which makes iodine-iodine compound ion a redox couple among them was enclosed. The optoelectric transducer of optical usable area [ of 5 cm ] <sup>2</sup> was obtained as mentioned above. The energy conversion efficiency of this optoelectric transducer is 0.9% and functioning as an optoelectric transducer was checked.

[0052] According to the semiconductor particulate paste of the embodiment of above-mentioned this invention it becomes possible to raise the viscosity of a paste without making the addition (weight) of a polyethylene glycol increase. Therefore it becomes possible to apply a paste uniformly by screen-stencil and semiconductor membrane and the optoelectric transducer using it can be fertilized.

[0053] The embodiment of the semiconductor particulate paste of this invention semiconductor membrane and its manufacturing method and optoelectric transducer is not limited to the above-mentioned explanation. For example it is also possible to apply the semiconductor particulate paste of this invention by methods other than screen-stencils such as a doctor blade method and the squeegee method and to form semiconductor membrane. In addition it is a range which does not deviate

from the gist of this invention and various change is possible.

[0054]

[Effect of the Invention] According to the semiconductor particulate paste of this invention it becomes possible to mass-produce the semiconductor membrane of uniform membraneous quality. According to the semiconductor membrane of this invention membraneous quality can be made to equalize. According to the manufacturing method of the semiconductor membrane of this invention it becomes possible to manufacture the semiconductor membrane of uniform membraneous quality with high productive efficiency. According to the optoelectric transducer of this invention it becomes easy to make an energy conversion efficiency uniform in an acceptance surface and to fertilize an optoelectric transducer.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is a sectional view of the optoelectric transducer of this invention.

[Drawing 2] Drawing 2 is a figure in which starting Example 1 of this invention and showing the molecular weight of a polyethylene glycol and the relation of paste viscosity.

[Description of Notations]

1 [ -- A transparent conductive glass substrate 5 / -- A platinum layer 7 / -- An electrolyte 8 / -- Lead. ] -- An optoelectric transducer 2 -- Titanium oxide membrane 3 -- A counter-electrode 4 6

---

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-298646  
(P2002-298646A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F. I	テ-マコ-ト* (参考)
H 0 1 B 1/20		H 0 1 B 1/20	A 4 M 1 1 8
H 0 1 L 27/14		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
31/04		H 0 1 L 27/14	Z 5 G 3 0 1
// H 0 1 M 14/00		31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-103313 (P2001-103313)

(22) 出願日 平成13年4月2日 (2001. 4. 2)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 岩淵 喜悦

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 内田 聡

宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学 多元物質科学研究所内

(74) 代理人 100094053

弁理士 佐藤 隆久

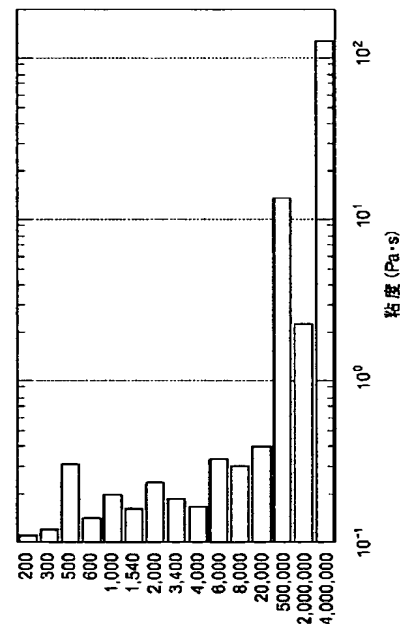
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体微粒子ペースト、半導体膜およびその製造方法と光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 均一な膜質の半導体膜を量産できる半導体微粒子ペースト、それを用いて形成された半導体膜およびその製造方法と、光電変換素子を提供する。

【解決手段】 水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子と、平均分子量が20,000を超えるポリエチレングリコール、好適には平均分子量が500,000~4,000,000の範囲にあるポリエチレングリコールとを有する半導体微粒子ペースト、それを用いて形成された半導体膜およびその製造方法と、光電変換素子。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子と、平均分子量が 20,000 を超えるポリエチレングリコールとを有する半導体微粒子ペースト。

【請求項 2】前記ポリエチレングリコールの平均分子量が 500,000～4,000,000 の範囲にある請求項 1 記載の半導体微粒子ペースト。

【請求項 3】前記溶媒は硝酸を含み、酸性である請求項 1 記載の半導体微粒子ペースト。

【請求項 4】前記半導体微粒子は酸化チタン微粒子である請求項 1 記載の半導体微粒子ペースト。

【請求項 5】水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子と、平均分子量が 20,000 を超えるポリエチレングリコールとを含むペーストを焼成して得られる半導体膜。

【請求項 6】前記ポリエチレングリコールの平均分子量が 500,000～4,000,000 の範囲にある請求項 5 記載の半導体膜。

【請求項 7】前記溶媒は硝酸を含み、酸性である請求項 5 記載の半導体膜。

【請求項 8】前記半導体微粒子は酸化チタン微粒子である請求項 5 記載の半導体膜。

【請求項 9】前記半導体膜の表面に吸着された増感色素をさらに有する請求項 5 記載の半導体膜。

【請求項 10】前記増感色素はルテニウム錯体を含む請求項 5 記載の半導体膜。

【請求項 11】水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子と、平均分子量が 20,000 を超えるポリエチレングリコールとを含む半導体微粒子ペーストを、支持体上に塗布する工程と、前記支持体上の前記半導体微粒子ペーストを、前記ポリエチレングリコールが分解および蒸発する温度以上に加熱して焼成する工程とを有する半導体膜の製造方法。

【請求項 12】前記ポリエチレングリコールの平均分子量が 500,000～4,000,000 の範囲にある請求項 11 記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 13】前記半導体微粒子ペーストを前記支持体上に塗布する工程は、スクリーン印刷工程を含む請求項 11 記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 14】前記半導体微粒子ペーストを焼成した後、前記半導体膜の表面に増感色素を吸着させる工程をさらに有する請求項 11 記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 15】前記増感色素を吸着させる工程は、増感色素を含む増感色素溶液に前記半導体膜を浸漬させる工程と、前記増感色素溶液から前記半導体膜を取り出し、前記半導体膜上の前記増感色素溶液を乾燥させる工程とを含む請求項 14 記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 16】前記増感色素を吸着させる工程は、増感

色素を含む増感色素溶液を前記半導体膜に塗布する工程と、

前記半導体膜上の前記増感色素溶液を乾燥させる工程とを含む請求項 14 記載の半導体膜の製造方法。

【請求項 17】第 1 の電極と、第 2 の電極と、前記第 1 の電極と第 2 の電極との間に封入された電解質とを含む光電変換素子であって、

前記第 1 の電極は、水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子と、平均分子量が 20,000 を超えるポリエチレングリコールとを含むペーストを焼成して得られる半導体膜を含む光電変換素子。

【請求項 18】前記半導体膜は、前記焼成後に表面に吸着された増感色素をさらに有する請求項 17 記載の光電変換素子。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば金属酸化物の半導体微粒子を含む半導体微粒子ペースト、半導体微粒子ペーストを用いて形成される半導体膜およびその製造方法と、そのような半導体膜を含む光電変換素子に関する。

**【0002】**

【従来の技術】半導体膜は、半導体微粒子を支持体に固着させたものであり、紫外線吸収体、光学材料、電気・電子材料、装飾用材料、触媒、光触媒、吸着材、バイオリアクター等に有用である。光電変換素子は、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子である。

【0003】光電変換素子に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、リード線を通して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中を移動して一方の電極に戻る。すなわち、光電変換素子は光エネルギーを電気エネルギーとして連続的に取り出すことが可能である。このような光電変換素子は、太陽電池等に利用されている。

【0004】太陽電池にはいくつかの種類があるが、実用化されている太陽電池の大部分はシリコン太陽電池である。最近、色素増感太陽電池が注目されるようになり、実用化を目指して活発に研究されている。色素増感太陽電池は古くから研究されており、その基本構造は酸化物半導体、酸化物半導体に吸着した色素、電解質溶液および対極からなる。この場合、光電変換材料としては、可視光領域に吸収を有する分光増感色素を半導体表面に吸着させたものが用いられている。

【0005】例えば、特開平 1-220380 号公報には、金属酸化物半導体の表面に、遷移金属錯体等の分光増感色素を有する太陽電池が開示されている。また、特表平 5-504023 号には、金属イオンがドーブされた酸化チタン半導体層の表面に、遷移金属錯体等の分光増感色素を有する太陽電池が記載されている。特開平 7



ー176773号公報には、半導体層を有する光電変換素子が開示されており、例えば酸化チタン層等の半導体層を形成する方法としては、結晶育成法、ゾルーゲル法、電着法、蒸着法、スパッタリング法等が挙げられている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】半導体微粒子の懸濁液（ペースト）を支持体へ塗布する方法は多く存在する。例えば、スクリーン印刷によるペーストの塗布は、スピコーティング法やディップコーティング法に比較して、ペーストの消費量が少ないという利点をもつ。一般に、スピコーティング法によれば、塗布されるペーストの量よりも周囲に離散して損失するペーストの量の方が大きくなる。したがって、スクリーン印刷によれば、半導体微粒子ペーストの使用量を低減させることができる。

【0007】しかしながら、スピコーティング法等に適したペーストを、スクリーン印刷により塗布すると、ペーストの粘度が不足して均一な塗布が困難となる。スクリーン印刷用のペーストには、一般に10Pa・s（=10,000cP）程度の粘度が必要とされる。半導体微粒子ペーストの塗布が不均一に行われると、半導体微粒子ペーストを焼成して得られる半導体膜の膜質も不均一となる。したがって、このような半導体膜を用いて形成される光電変換素子や太陽電池のエネルギー変換効率が、受光面内でばらつくという問題が起こる。

【0008】このように、光電変換素子や太陽電池の量産化を図るには、塗布方法に応じた特性をペーストに持たせる必要がある。半導体微粒子ペーストの粘度を上げる場合、これまで、多量の増粘剤が添加されていた。高粘度の半導体微粒子ペーストを大量かつ安価に市場に供給できる方法は、明確に確立されていない。

【0009】特開平6-188446号公報には、半導体微粒子ペーストを例えばスクリーン印刷により塗布して、半導体膜を形成する方法が記載されている。しかしながら、特開平6-188446号公報には、ポリエチレングリコールを添加して、溶液の粘度を調整することについては記載されていない。また、米国特許第4927721号には、よく知られているゾルーゲル法により半導体微粒子を塗布する記載があるが、粘度調整に関する具体的な記載はない。

【0010】光触媒としての酸化チタン膜をゾルーゲル法により形成する場合、例えばチタンアルコキシドの加水分解によって形成された酸化チタンのゾルを、ポリエチレングリコールとともに600～700℃の温度で加熱および焼成する。その結果、添加するポリエチレングリコールの分子量および添加量に応じて、所望の径の空隙を有する多孔質の酸化チタン膜が得られる。また、ポリエチレングリコールの分子量および添加量を調整することにより、酸化チタン膜の密度も制御される。

【0011】特開平11-354169号公報には、酸化チタン膜とその表面に吸着した増感剤を有する光電池であって、酸化チタン膜に径10～400nmの空隙が形成されていることを特徴とする光電池が開示されている。この光電池によれば、酸化チタン膜が径10～400nmの空隙を少なくとも1個有することにより、空隙内にも増感剤の色素分子が侵入して吸着する。これにより、空隙を形成しない場合に比較して、光電流を増加させることが可能となっている。

【0012】特開平11-354169号公報の実施例によれば、ポリエチレングリコールの添加量に比例して、細孔の表面占有率が増加する。原子間力顕微鏡（AFM）を用いて測定された平均細孔径が60nmであることから、ポリエチレングリコールの量に応じて、酸化チタン膜中の空隙の数を制御できることが確認されている。また、分子量2000、6,000および20,000のポリエチレングリコールを同じ重量で添加して、それぞれ酸化チタン膜を形成した結果、細孔径がポリエチレングリコールの分子量に比例して大きくなることも確認されている。

【0013】上記の光電池を製造する場合、チタンアルコキシドのアルコール溶液にポリエチレングリコール等を添加して、この溶液を基板上にスピコーティング法、ディップコーティング法またはスプレーコーティング法等により塗布する。チタンを含有する溶液の粘度に関する記載はないが、これらのコーティング方法には、例えばスクリーン印刷に比較して低粘度の溶液が適している。

【0014】また、特開平11-354169号公報には、空隙の径が約10nmより小さいと、空隙内に増感剤の色素分子を吸着させることができなくなり、空隙の径が約400nmより大きいと、可視光が散乱して増感剤による可視光の吸収が阻害されることが記載されている。

【0015】したがって、細孔径を400nm以下とするためには、ポリエチレングリコールの分子量を所定の値より大きくすることは望ましくないと予想される。特開平11-354169号公報には、分子量が20,000を超えるような高分子のポリエチレングリコールを用いることについては、記載されていない。以上のように、従来の半導体膜の製造方法においては、高分子量のポリエチレングリコールを選択することによるペーストの粘度調整はなされていない。

【0016】本発明は上記の問題点を鑑みてなされたものであり、したがって本発明は、均一な膜質の半導体膜を量産するのに適した半導体微粒子ペーストを提供することを目的とする。また、本発明は、膜質が均一で生産効率の高い半導体膜およびその製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、エネルギー変換効率が受光面で均一であり、かつ量産化に適した光電変換素

子を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の半導体微粒子ペーストは、水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子と、平均分子量が20,000を超えるポリエチレングリコールとを有することを特徴とする。好適には、前記ポリエチレングリコールの平均分子量は500,000～4,000,000の範囲にある。好適には、前記溶媒は硝酸を含み、酸性である。好適には、前記半導体微粒子は酸化チタン微粒子である。

【0018】これにより、増粘剤の使用量（重量）を増やさずに、半導体微粒子ペーストの粘度を上げることが可能となる。したがって、高粘度のペーストを用いることが望ましい、例えばスクリーン印刷等の塗布方法により、ペーストを均一に塗布することが可能となる。

【0019】上記の目的を達成するため、本発明の半導体膜は、水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子と、平均分子量が20,000を超えるポリエチレングリコールとを含むペーストを焼成して得られることを特徴とする。好適には、前記ポリエチレングリコールの平均分子量は500,000～4,000,000の範囲にある。好適には、前記溶媒は硝酸を含み、酸性である。好適には、前記半導体微粒子は酸化チタン微粒子である。本発明の半導体膜は、好適には、前記半導体膜の表面に吸着された増感色素をさらに有する。好適には、前記増感色素はルテニウム錯体を含む。

【0020】これにより、半導体膜の膜質が均一となり、半導体膜を光電変換素子等に適用した場合に、エネルギー変換効率を膜の面内で均一にすることが可能となる。また、半導体微粒子ペーストの粘度が高いため、例えばスクリーン印刷等によるペーストの塗布が可能であり、半導体膜を量産化することができる。

【0021】上記の目的を達成するため、本発明の半導体膜の製造方法は、水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子と、平均分子量が20,000を超えるポリエチレングリコールとを含む半導体微粒子ペーストを、支持体上に塗布する工程と、前記支持体上の前記半導体微粒子ペーストを、前記ポリエチレングリコールが分解および蒸発する温度以上に加熱して焼成する工程とを有することを特徴とする。好適には、前記ポリエチレングリコールの平均分子量は500,000～4,000,000の範囲にある。好適には、前記半導体微粒子ペーストを前記支持体上に塗布する工程は、スクリーン印刷工程を含む。

【0022】本発明の半導体膜の製造方法は、好適には、前記半導体微粒子ペーストを焼成した後、前記半導体膜の表面に増感色素を吸着させる工程をさらに有する。好適には、前記増感色素を吸着させる工程は、増感色素を含む増感色素溶液に前記半導体膜を浸漬させる工

程と、前記増感色素溶液から前記半導体膜を取り出し、前記半導体膜上の前記増感色素溶液を乾燥させる工程とを含む。あるいは、好適には、前記増感色素を吸着させる工程は、増感色素を含む増感色素溶液を前記半導体膜に塗布する工程と、前記半導体膜上の前記増感色素溶液を乾燥させる工程とを含む。

【0023】これにより、半導体微粒子ペーストを支持体上に均一に塗布することが可能となる。したがって、膜質の均一な半導体膜が得られる。また、半導体微粒子ペーストの粘度が高いため、例えばスクリーン印刷等によるペーストの塗布が可能であり、半導体膜を量産化することができる。

【0024】さらに、上記の目的を達成するため、本発明の光電変換素子は、第1の電極と、第2の電極と、前記第1の電極と第2の電極との間に封入された電解質とを含む光電変換素子であって、前記第1の電極は、水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子と、平均分子量が20,000を超えるポリエチレングリコールとを含むペーストを焼成して得られる半導体膜を含むことを特徴とする。好適には、前記半導体膜は、前記焼成後に表面に吸着された増感色素をさらに有する。

【0025】これにより、光電変換素子のエネルギー変換効率を、受光面で均一にすることができる。また、半導体膜に増感色素を吸着させることにより、光電変換素子のエネルギー変換効率を高くすることができる。また、半導体微粒子ペーストの粘度が高いため、例えばスクリーン印刷等によるペーストの塗布が可能であり、半導体膜およびそれを含む光電変換素子を量産化することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の半導体微粒子ペースト、半導体膜およびその製造方法と光電変換素子の実施の形態について、図面を参照して説明する。本発明の半導体膜は、水を主成分とする溶媒と、半導体微粒子粉末と、平均分子量が20,000を超えるポリエチレングリコールとを含むペーストを用いて形成される。

【0027】ポリエチレングリコールは粘度調整剤として添加され、上記の分子量のポリエチレングリコールを選択することにより、特にスクリーン印刷に好適な高粘度のペーストが得られる。また、ポリエチレングリコールの分子量および添加量（重量）を変えてペーストを調製した結果、添加量が同じ場合には、ポリエチレングリコールの分子量が大きい方が、高粘度のペーストが得られた。すなわち、本発明によれば、高分子量のポリエチレングリコールを少量添加することにより、高い増粘効果が得られる。

【0028】本発明の半導体微粒子ペーストとは、酸化チタンをはじめとする各種の金属酸化物半導体粒子が分散された懸濁液を示す。半導体微粒子ペースト中に分散させる金属酸化物半導体微粒子の種類は、使用目的や用

途等に応じて適宜変更することが可能である。

【0029】上記の半導体微粒子ペーストを光電変換材料、触媒、光触媒、触媒担体、吸着材等の形成に用いる場合は、半導体微粒子が酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ニオブまたは酸化タングステンの微粒子であることが好ましい。このとき、固液比は1～60wt%程度であることが好ましく、好適には4～30wt%とする。半導体微粒子として酸化チタン微粒子を用いる場合、微粒子の粒径は数nm～数10nm程度とする。酸化チタンの粒子径が小さいほど、酸化チタンの比表面積が大きくなる。

【0030】本発明において、分散媒となる溶媒は使用目的、用途等に応じて適宜選択することができる。半導体微粒子の表面を帯電させることにより、半導体微粒子を互いに反発させ、分散媒中に均一に分散させることが可能である。したがって、溶液中のpHは半導体微粒子の等電点と離れていることが望ましい。

【0031】酸化チタン微粒子のペーストを調製する場合、溶液をpH2以下の強酸性とすると、酸化チタン微粒子を均一に分散させることができる。この場合、塩酸、硫酸、硝酸等の酸を添加して、溶液を酸性にする。酸化チタンは化学的に安定であるため、これらの酸を添加しても変質しない。ペーストを焼成した後の残留物の有無等から、特に硝酸を用いることが好ましい。

【0032】本発明において、ポリエチレングリコールは市販の平均分子量が特定されたものを用いることができる。ポリエチレングリコールの分子量は特に500, 000～4, 000, 000が好ましい。分解して揮発する温度は、分子量500, 000のものが250℃前後、分子量4, 000, 000のものが320℃前後であり、いずれも半導体膜を成膜する上で問題とならない。

【0033】これらのポリエチレングリコールの増粘効果は、分散させる半導体微粒子の種類や量によっても変化するが、分子量4, 000, 000のポリエチレングリコールは分子量500, 000のポリエチレングリコールの5～10倍程度の増粘効果を示す。

【0034】半導体膜の用途や、分散させる半導体微粒子の種類等に応じて、平均分子量の異なるポリエチレングリコールを適宜混合し、ペーストの粘度を調整することも可能である。また、ペーストを調製する際にボールミルを用いることにより、半導体微粒子やポリエチレングリコールをペースト中に均一に分散させることができる。

【0035】このように、ポリエチレングリコールの分子量と添加量を調節することにより、例えばスクリーン印刷に適した高粘度のペーストが得られる。半導体微粒子ペーストの塗布をスクリーン印刷で行うことにより、均一な膜質の半導体膜を量産することが容易となる。

【0036】本発明の半導体膜の支持体は、半導体膜の

用途等に応じて材質、形状、大きさ等を適宜選択することができる。材質としては、例えばガラス、金属、セラミック等が挙げられる。但し、支持体の材質は、半導体膜を焼成する際の加熱で変質しないものが望ましい。

【0037】半導体微粒子ペーストの焼成は、前記ポリエチレングリコールが分解および蒸発する温度以上に加熱して行うことが望ましい。また、必要に応じて、半導体微粒子ペースト中にポリエチレングリコール以外にバインダー等を添加してもよく、焼成温度を適宜設定することにより、これらの添加物を残留させたり、あるいは除去したりできる。

【0038】次に、本実施形態の光電変換素子について説明する。図1は、本実施形態の光電変換素子の断面図である。図1に示すように、本実施形態の光電変換素子1は、上記のように高分子量のポリエチレングリコールを含むペーストを用いて形成された酸化チタン膜2を電極として有し、さらに対電極3を有する。酸化チタン膜2は、例えばITO(indium tin oxide)等の透明導電性ガラス基板4上に形成される。

【0039】対電極3としては例えば白金層5で被覆された透明導電性ガラス基板6が用いられる。また、電極である酸化チタン膜2と対電極3との間には電解質7が封入され、電子移動層が形成されている。この光電変換素子1は、電極間の電気化学反応を利用して、光エネルギーを電気エネルギーに変換する。

【0040】この光電変換素子1に光を照射すると、酸化チタン膜2の電極で電子が発生し、電極2、3間に設けられたリード線8を通して対電極3に移動する。対電極3に移動した電子は、電解質7中を移動する。このようにして、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

【0041】さらに、酸化型および還元型の状態を可逆的にとり得るような酸化還元系(酸化還元対)を、電解質7中に存在させると、対電極3に移動した電子は酸化還元系の酸化型物質を還元する。その結果生じた還元型物質は、酸化チタン膜2の電極で酸化されて再び酸化型に戻る。このように酸化還元系を存在させた光電変換素子は、光エネルギーを継続して電気エネルギーに変換することができ、太陽電池として有効に利用できる。

【0042】光電変換素子の電極となる酸化チタン膜には、光エネルギーの利用効率を高めるため、増感色素を吸着させることが好ましい。対電極としては、例えば透明導電膜をコーティングしたガラス板等を用いることができる。電解質としては、リチウムイオン等の陽イオンや塩素イオン等の陰イオン等、種々の電解質を用いることができる。

【0043】電解質中に存在させる酸化還元系としては、例えばヨウ素-ヨウ素化合物、臭素-臭素化合物、あるいはキノン/ヒドロキノン等を用いることができる。上記の本実施形態の光電変換素子は、例えば太陽電

池等に有効に利用することが可能である。

【0044】（実施例1）半導体微粒子として酸化チタン粉末を使用して、半導体微粒子ペーストを調製した。酸化チタン粉末はX線一次粒子径7nm、比表面積300m<sup>2</sup>/gのもの（石原産業（株）ST-01）を使用した。溶媒として水を用い、固体濃度が30wt%となるようにペーストを調製した。

【0045】このペーストに平均分子量200、300、500、600、1,000、1,540、2,000、3,400、4,000、6,000、8,000、20,000、500,000、2,000,000、4,000,000のポリエチレングリコールを対酸化チタン比で40wt%添加したときの各ペーストの粘度を、図2に示す。

【0046】図2に示すように、平均分子量500,000のポリエチレングリコールを対酸化チタン比で40wt%添加したところ、ペーストの粘度は12.7Pa・s（=12,700cP）となった。このペーストはスクリーン印刷に十分な粘度を有し、スクリーン印刷により均一な膜質の酸化チタン膜を形成することができる。

【0047】また、平均分子量500,000以上のポリエチレングリコールを用いたペーストは、平均分子量20,000以下のポリエチレングリコールを用いたペーストに比較して、粘度が飛躍的に増大する。したがって、平均分子量500,000、2,000,000または4,000,000のポリエチレングリコールを用いることにより、スクリーン印刷に好適な高粘度の半導体微粒子ペーストが得られる。

【0048】（実施例2）実施例1と同様に、半導体微粒子としてX線一次粒子径7nm、比表面積300m<sup>2</sup>/gの酸化チタン粉末（石原産業（株）ST-01）を使用して、半導体微粒子ペーストを調製した。溶媒として水を用い、固体濃度が30wt%となるようにペーストを調製してから、硝酸を加えてpHを1.5に調整した。このペーストに平均分子量500,000のポリエチレングリコールを対酸化チタン比で40wt%添加した。

【0049】上記のようにして得られたペーストを、スクリーン印刷により透明導電性ガラス基板上に塗布した。透明導電性ガラス基板としては、シート抵抗27Ω/□のITO膜を表面に有するガラス基板を用いた。ペーストの塗布後、450℃で50分焼成して、酸化チタン膜を形成した。このようにして得られた酸化チタン膜の膜厚は15μmであった。

【0050】この酸化チタン膜に、増感色素としてルテ

ニウム錯体であるRu(II)（ビピリジン—ジカルボン酸）<sub>2</sub>（イソチオシアン酸）<sub>2</sub>（Solaronix社製Ruthenium 535-bisTBA）を吸着させた。増感色素の吸着は、増感色素のエタノール溶液に酸化チタン膜を浸漬させ、その後、酸化チタン膜を乾燥させることにより行った。

【0051】次に、以上のようにして得られた酸化チタン膜の光電変換特性を調べるため、酸化チタン膜を、白金で被覆された対電極と対向するように配置し、それらの間にヨウ素—ヨウ素化合物イオンを酸化還元対とする電解液（Solaronix社製TG50）を封入した。以上のようにして、光有効面積5cm<sup>2</sup>の光電変換素子が得られた。この光電変換素子のエネルギー変換効率は0.9%であり、光電変換素子として機能することが確認された。

【0052】上記の本発明の実施形態の半導体微粒子ペーストによれば、ポリエチレングリコールの添加量（重量）を増加させずに、ペーストの粘度を上げることが可能となる。したがって、スクリーン印刷により均一にペーストを塗布することが可能となり、半導体膜およびそれを用いた光電変換素子を量産化できる。

【0053】本発明の半導体微粒子ペースト、半導体膜およびその製造方法と光電変換素子の実施形態は、上記の説明に限定されない。例えば、ドクターブレード法やスキージ法等、スクリーン印刷以外の方法により本発明の半導体微粒子ペーストを塗布して、半導体膜を形成することも可能である。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の変更が可能である。

#### 【0054】

【発明の効果】本発明の半導体微粒子ペーストによれば、均一な膜質の半導体膜を量産することが可能となる。本発明の半導体膜によれば、膜質を均一化させることができる。本発明の半導体膜の製造方法によれば、均一な膜質の半導体膜を高い生産効率で製造することが可能となる。本発明の光電変換素子によれば、エネルギー変換効率を受光面で均一とし、かつ光電変換素子を量産化することが容易となる。

#### 【図面の簡単な説明】

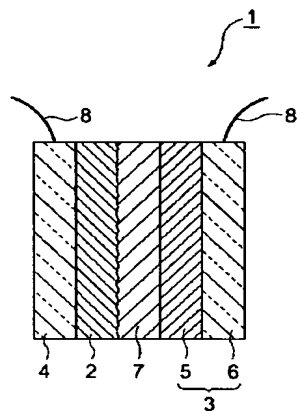
【図1】図1は本発明の光電変換素子の断面図である。

【図2】図2は本発明の実施例1に係り、ポリエチレングリコールの分子量とペースト粘度の関係を示す図である。

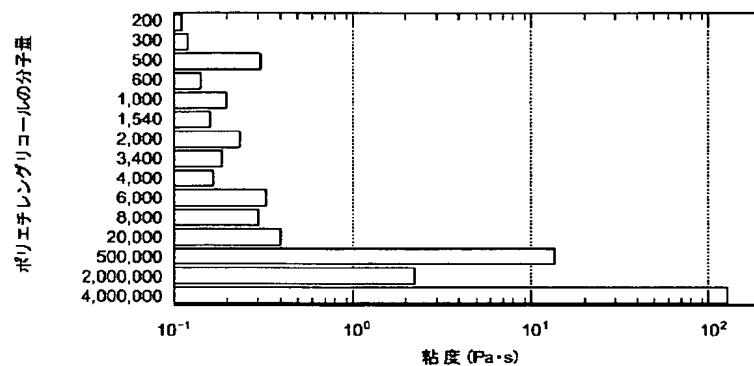
#### 【符号の説明】

1…光電変換素子、2…酸化チタン膜、3…対電極、4、6…透明導電性ガラス基板、5…白金層、7…電解質、8…リード線。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 正木 成彦

宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 東北  
大学 多元物質科学研究所内

(72)発明者 柏木 由行

宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 東北  
大学 多元物質科学研究所内

(72)発明者 富羽 美帆

宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 東北  
大学 多元物質科学研究所内

F ターム(参考) 4M118 AA01 AB10 BA01 CA15 CB20  
5F051 AA14 BA14 CB13 FA04 FA06  
5G301 DA23 DA28 DD01  
5H032 AA06 AS16 BB02 BB04 BB05  
CC16 EE01 EE02 EE16 EE17  
HH00 HH02